



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104822433 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201380028528. 3

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2013. 04. 01

代理人 彭飞 林柏楠

(30) 优先权数据

61/618, 233 2012. 03. 30 US

(51) Int. Cl.

B01D 53/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/034807 2013. 04. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/149241 EN 2013. 10. 03

(71) 申请人 燃料技术公司

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 C·R·斯迈尔尼奥蒂斯

K·W·舒尔茨 E·P·里维拉 M·方

I·萨拉托夫斯基

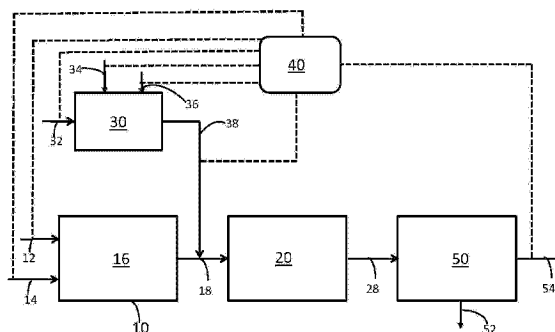
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

用于减少硫氧化物和 HCl 的干法、装置、组合物和系统

(57) 摘要

本发明提供了在使用水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的组合——施用所述组合以覆盖输送含 SO_x和 / 或 HCl 的气体的通道的三维横截面——的方法中、在以高的反应速率和吸附剂利用率有效实现二氧化硫和 / 或 HCl 的显著减少的温度下、以短但有效的停留时间减少硫氧化物（特别是二氧化硫）和 / 或 HCl 的排放的干法、装置、组合物和系统。该一次性的干法可有利地以干燥形式或优选以浆料形式引入吸附剂和吸附剂掺杂剂以实现均匀处理。优选的吸附剂掺杂剂包括可被处理的烟气原位加热成活性形式的水溶性或水分散性铜和 / 或铁组合物。



1. 用于减少来自燃烧器的 SO_x 和 / 或 HCl 排放的方法, 其包括: 识别燃烧器内的用于进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的位置; 确定所述吸附剂和吸附剂掺杂剂的物理形式和喷射参数; 将水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂都喷入含有 SO_x 和 / 或 HCl 的燃烧气体中, 所述引入处于下述条件下: 该条件对于用所述吸附剂以比用无吸附剂掺杂剂的相同吸附剂可实现的速率高的速率捕获硫氧化物和 / 或 HCl 是有效的; 和收集废吸附剂。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中在大约 2200° 至 1500° F 范围内的温度下作为浆料以具有大约 25 至大约 300 微米平均直径的微滴形式引入所述吸附剂。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中在 1900° 至大约 1600° F 范围内的温度下引入所述吸附剂。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中在低于大约 1600° F 的温度下引入所述吸附剂以减少 HCl 。

5. 根据权利要求 1 的方法, 其中在低于 900° F 的温度下引入所述吸附剂以减少 HCl 。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中以具有大约 25 至大约 350 微米平均直径的微滴形式引入所述吸附剂。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中以每吨燃料大约 25 至大约 100 磅水合白云石的范围内的进料率引入所述吸附剂。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中水合白云石以大约 0.15:1 至大约 1.4:1 的水合白云石与烟气中的 SO_2 的重量比使用。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中与所述水合白云石吸附剂一起, 以在大约 100:1 至大约 1:1 范围内的水合白云石吸附剂与吸附剂掺杂剂的重量比 (折干计算) 使用所述吸附剂掺杂剂。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂掺杂剂是铜和 / 或铁的水溶性或水分散性成分。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂掺杂剂包含选自由下述物质组成的组的铜成分: 乙酸铜铵、二乙酸铜二铵、三乙酸铜铵、乙酸铜三铵、硫酸铜四铵、葡糖酸铜 (及其水合物) 和任何这些的混合物。从另一角度看, 所述掺杂剂可以是选自由式 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x$ (低级羧酸根)_y 规定的成分组成的组的成员, 其中所述低级羧酸根选自由甲酸根、乙酸根和丙酸根组成的组, x 是 0 至 4 的整数, y 是 0 至 2 的整数, 且 $x+y$ 等于或大于 1。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂掺杂剂包含低级羧酸铜和低级羧酸铵的含水铜铵低级羧酸根络合物。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂掺杂剂包含低级羧酸铜和低级羧酸铵的含水铜铵低级羧酸根络合物, 其具有大约 13 份作为二水合物测得的低级羧酸铜与大约 2 份低级羧酸铵的重量比例、和大约 10 份 29% 氨水, 所述溶液具有大约 7.1 至 7.4 的 pH。

14. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂掺杂剂包含选自由下述物质组成的组的成员: 乙酰丙酮铜 (及其水合物)、柠檬酸铜 (及其水合物, 例如半五水合物)、甲酸铜 (及其水合物)、一水合乙酸铜、硝酸铜 (及其水合物)、2,4-戊二酮合铜 (及其水合物)、硫酸铜 (及其水合物)、葡糖酸铜 (及其水合物)、脂肪酸的铜皂和任何这些的混合物。

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂掺杂剂包含二乙酸铜二铵。

16. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述吸附剂掺杂剂包含具有经验式 $\text{C}_2\text{H}_7\text{CuNO}_2$ 的铜铵

络合物。

17. 根据权利要求 1 的方法,其中所述吸附剂作为在水中含有大约 25 至大约 45 重量%水合白云石固体的浆料喷入。

18. 根据权利要求 1 的方法,其中所述吸附剂具有大约 1 至大约 5 微米(μ)的质量平均粒度。

19. 根据权利要求 1 的方法,其中优选将所述水合白云石吸附剂与水混合以形成浓度为至少大约 25 重量%固含量的浆料。

20. 根据权利要求 1 的方法,其中通过在引入区内包含多个喷嘴的喷射装置喷入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂,并布置所述喷嘴以实现引入区内的至少 90%覆盖。

21. 用于减少气流中的 SO_x 和 / 或 HCl 的装置,其包括:

喷射装置,其位于由燃料燃烧生成的烟气的通道上的位置,所述喷射装置能够相对于所述烟气中的 SO_x 和 / 或 HCl 浓度以预定速率进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂,且所述喷射装置还能够以吸附剂和吸附剂掺杂剂的预定物理形式和预定喷射参数,包括微滴尺寸、动量和浓度引入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂;由此所述水合白云石吸附剂及吸附剂掺杂剂高效捕获硫氧化物。

22. 根据权利要求 21 的装置,其中所述喷射装置在引入区内包含多个喷嘴,并布置所述喷嘴以实现引入区内的至少 90%覆盖。

23. 用于减少气流中的 SO_x 和 / 或 HCl 的系统,其包括:

计算机建模装置,用于识别燃烧器及其管道工程内的用于进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的位置、和确定所述水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的物理形式和喷射参数;

喷射装置,其位于烟气通道上的位置,所述喷射装置能够相对于所述通道中的测得 SO_x 和 / 或 HCl 浓度以预定速率进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂,且所述喷射装置还能够以吸附剂和吸附剂掺杂剂的预定物理形式和预定喷射参数,包括微滴尺寸、动量和浓度引入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂;由此所述水合白云石吸附剂与吸附剂掺杂剂可具有权利要求 6-20 任一项的特征以高效捕获硫氧化物和 / 或 HCl 。

24. 用于减少气流中的 SO_x 和 / 或 HCl 的组合物,其包含:水合白云石吸附剂和含铜和 / 或铁的吸附剂掺杂剂,它们在被引入含有 SO_x 和 / 或 HCl 的热气流时会脱水并粉碎成在大约 0.01 至大约 0.2 微米粒度范围内的细粒,其中水合白云石与吸附剂掺杂剂的重量比(折干计算)在大约 500:1 至大约 25:1 范围内,且所述吸附剂掺杂剂选自在被处理的烟气原位加热时释放活性物类的水溶性或水分散性铜和 / 或铁成分。

25. 用于减少气流中的 SO_x 和 / 或 HCl 的组合物,其包含:具有权利要求 6-20 任一项中所述的特征的水合白云石吸附剂和含铜和 / 或铁的吸附剂掺杂剂。

用于减少硫氧化物和 HCl 的干法、装置、组合物和系统

[0001] 交叉引用和优先权声明

[0002] 本申请要求 2012 年 3 月 30 日提交的美国临时专利申请 No. 61/618233 的优先权，其公开内容全文经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及在使用吸附剂和吸附剂掺杂剂的高效组合——施用所述组合以覆盖输送含 SO_x 和 / 或 HCl 的气体的通道的整个横截面——的方法中、在以高的反应速率和吸附剂利用率有效实现二氧化硫和 / 或 HCl 的显著减少的温度下、以短但有效的停留时间减少硫氧化物（特别是二氧化硫）和 HCl 的排放的干法、装置、组合物和系统。本发明提供了一次性的干法，并可有利地以浆料形式引入吸附剂和吸附剂掺杂剂以便实现均匀处理。

背景技术

[0004] 硫氧化物问题已对燃烧设施经营者和管理者带来挑战，因为开始认识到酸雨的危害效应。在含硫的碳质燃料的燃烧过程中形成硫氧化物并通常被称作 SO_x ，同时在包含二氧化硫 (SO_2) 和三氧化硫 (SO_3)。绝大部分的 SO_x 作为 SO_2 存在。但是， SO_3 (作为 H_2SO_4) 会附加到排放的微粒上并造成低温腐蚀。相应地，有效的系统必须既解决 SO_2 ，又解决 SO_3 。理想地，该方法还应解决盐酸 (HCl) 问题。

[0005] 本领域已提供范围广泛的技术。整体而言，它们可以被称作烟气脱硫技术 FGD。参见例如 Srivastava, Ravi K. ;Controlling SO_2 Emissions: A Review of Technologies ; EPA/600/R-00/093, 2000 年 11 月。这些包括湿法和干法技术并可以利用现有设备，例如管道工程，或提供单独的反应器。

[0006] 依照 Srivastava 所说，FGD 技术分成两大类：(1) 一次性和 (2) 可再生。在前者中，吸附剂在使用后弃置；在后者中，吸附剂在已吸附 SO_2 后再生。

[0007] 在一次性方法中，吸附的 SO_2 被吸附剂束缚，且吸附剂被视为是用废的。根据品质和市场因素，废吸附剂可以弃置或像石膏那样作为有用的副产品回收。

[0008] 被视为可再生的技术可以处理吸附剂以释放 SO_2 并获得有用产品。在再生后，该吸附剂可以再循环用于另外的 SO_2 洗涤。

[0009] 一次性和可再生技术各自可进一步分成湿法或干法。湿法产生湿浆废料或副产品，洗过的烟气是水饱和的。干法产生干废料，洗过的烟气不饱和。

[0010] 关于各种技术的更详细观点，读者参考上述 Srivastava，其中作者将主要的 FGD 技术分成三大类：(1) 湿法 FGD (由一次性湿法 FGD 构成)，(2) 干法 FGD (由一次性干法 FGD 构成)，和 (3) 可再生 FGD (由湿法和干法可再生 FGD 构成)。

[0011] 湿法 FGD 可以使用湿式洗涤器，其通常使用大型塔，它们使燃烧烟气与对流喷向烟气流体的碳酸钙等的浆料之间接触。合适的化学浆料可包括碳酸钙 (石灰石)、石灰 (以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式在浆料中的 CaO)、天然碱 (碳酸氢三钠)、碳酸氢钠、白云石等，或这些材料的掺合物。在石灰石基洗涤器中，捕获 SO_x 以形成 CaSO_3 ，其天然地部分氧化或明显氧化以形

成商业上可用的石膏 (CaSO_4)。 SO_x 与吸附剂之间的反应在搅拌釜中在液相中经相当长的时间进行。高氯化物燃料会改变该液体中的化学平衡并会不利地影响洗涤器效率。品质和市场状况决定废吸附剂的价值和命运。这些湿式洗涤器的安装和运行昂贵并且不容易适用于所有装置。

[0012] 干法可以在炉、单独的反应器或管道或输送烟气的其它通道中将这相同类型的化学品（干燥的或作为速干浆料）引入烟气流中，其中在一定程度上捕获 SO_x 并可以以干微粒形式弃置。

[0013] 在一类干法中，将浆料喷到单独的反应器中——由工业喷雾干燥器改装——以与烟气密切接触中等反应时间，例如十秒或更久。这些方法相当有效，同时不像湿式洗涤器那样有效。但它们也是资本密集型的并且无法提供湿式洗涤器可获得的高品质石膏。

[0014] 在炉内吸附剂喷射中，干吸附剂在火焰上方的最佳温度区内直接喷射到炉中。由于高温（例如大约 2000°F ），吸附剂粒子（例如通常氢氧化钙或碳酸钙）分解并变成具有高表面体系的多孔固体。停留时间非常短，大约几秒，且吸附剂粒子容易在该化学品被完全利用之前被污染。

[0015] 类似于炉内吸附剂喷射，管道内吸附剂喷射涉及将吸附剂直接喷射到含 SO_x 的气体中。在这些方法中，将吸附剂引入烟气管道，但不同于喷雾干燥，不利用如喷雾干燥器中所用的大型反应器实施接触，并受扰于极大降低的接触时间，例如通常仅几秒。如上文的 Srivastava 和授予 Michalak 等人的美国专利 No. 5, 658, 547 所概述，管道内喷射通常使用碱金属或碱土金属氧化物或氢氧化物，例如天然碱、碳酸钠、氢氧化钙、氢氧化镁、白云石等。授予 Moran 的美国专利 No. 5, 492, 685 描述了具有高表面积和小粒度的消石灰，所述消石灰通过用有机溶剂的水性水化溶液水化石灰、并优选在干燥前用有机溶剂的水溶液洗涤所得水化物而制成。该高表面积水化物（例如高达 85 平方米 / 克）是用于从气流中除去 SO_2 的吸附剂。

[0016] 授予 Michalak 等人的美国专利 No. 5, 658, 547 描述了从大型锅炉的燃烧气体中除去 SO_x 和微粒。在初级处理区中，将包含碱性 SO_x 减除成分和优选地有效减少 NO_x 的含氮成分的浆料在大约 900°C 至大约 1300°C （大约 165°F 至大约 2375°F ）的温度引入燃烧气体。通过先与蒸发发生装置接触、然后与气体 - 气体热交换器接触来冷却该气体。然后对冷却的气体施以二次处理，其中通过引入水喷雾或气雾剂将它们首先润湿并进一步冷却以将温度降至 100°C (212°F) 或更低。 SO_x 减除成分与湿润气体之间的接触保持至少 2 秒的反应期。然后用织物过滤器从气体中分离微粒固体。净化的气体在排放到大气中之前用气体 - 气体热交换器再加热。

[0017] 这些方法要求进给大量的这些 SO_x 减除剂，或者进给到炉中，或者进给到后端管道工程中，并将相当大量固体增加到灰分捕获设备中，在一些情况下会降低性能并在某些条件下造成运行和操作问题。仍然需要可提高吸附剂利用和脱除效率的干洗涤法。

[0018] 其它干法可包括提供更长反应时间的流化床。这些方法通常设计成使吸附剂随燃烧气体再循环多遍以通过提高吸附剂的利用率来提高经济性。用于这些方法的吸附剂要再循环，因此在制造和操作上更昂贵。

[0019] 在授予 Neal 等人的美国专利 No. 4, 755, 499 中涉及这些后几种类型的方法的一个实例，其描述了期望耐受由反复吸附和再生以用在流化床吸附器中造成的正常物理降解的

吸附剂。该吸附剂由 (a) 具有指定孔隙体积的氧化铝基底和 (b) 相对于基底的指定量的碱金属或碱土金属组分构成。也可以使用次要量的其它金属氧化物。将该吸附剂制造成可再生和耐磨。它们可通过在惰性气氛中在最多大约 350°C 的温度加热再生, 然后再使用。

[0020] 在相关的专利——美国专利 No. 6, 281, 164 中, Demmel 等人教导了通过以单独和分立的物理粒子或丸粒形式使用各组分, 可以延长具有将 SO_2 氧化成 SO_3 的催化剂组分和 SO_3 吸收组分的 SO_x 添加剂的有效寿命。通过喷雾干燥或脱水、然后煅烧来制备粒子, 以产生具有使基本所有这样的粒子被标准 U. S. 200 目筛网留住且基本所有粒子通过标准 U. S. 60 目筛网的尺寸范围的微球形粒子。用于减少 SO_x 的加工要求将 SO_x 捕获在粒子上, 然后再生粒子以再使用。这些粒子对一次性方法而言太昂贵, 并实际上太大以致无法在这些方法中实现良好利用。

[0021] 可再生吸附剂的另一实例可见于授予 Pinnavaia 等人的美国专利 No. 5, 114, 898, 其描述了使用加热的层状双氢氧化物 (LDH) 吸附剂从气流中, 特别是从燃煤电厂的烟气中除去有毒硫氧化物的方法。该吸附剂成分含有通过同晶置换 LDH 结构的层中的所有或部分 M^{II} 和 / 或 M^{III} 离子 (该专利将 M^{II} 定义为二价金属并将 M^{III} 定义为三价金属) 或通过作为金属盐浸渍而掺入吸附剂中的金属组分, 以促进二氧化硫的氧化。

[0022] 在另一相关的专利——授予 Pinnavaia 等人的美国专利 No. 5, 520, 898 中, 描述了碱 / 粘土复合材料作为用于从烟气流中除去 SO_x 的吸附剂的用途。该复合材料含有蒙脱石粘土和吸附剂组分, 例如碱土金属氢氧化物和碳酸盐, 和金属氧化物或金属氧化物前体, 优选选自过渡金属离子。蒙脱石型粘土据说充当反应性碱的载体和充当用于改进反应性的分散剂。蒙脱石粘土的溶胀性质据说是该吸附剂的更高反应性的原因。考虑将该吸附剂与煤一起喷入这些中, 特别是喷入锅炉 (700° - 1000°C) 中。

[0023] 目前需要可改进以高百分比和以在材料、设备和处置方面经济的方式捕获 SO_2 和 / 或 HCl 的技术。

[0024] 发明概述

[0025] 本发明提供了由于能在非常合理的成本下减少 SO_x 和 HCl 排放而对空气质量具有非常积极作用的方法、装置、组合物和系统。本发明可用作现有设施的改造方案并可用于新设施的设计。

[0026] 一方面, 本发明提供了用于减少来自燃烧器的 SO_x 和 / 或 HCl 排放的方法, 其包括: 识别燃烧器内的用于进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的位置; 确定所述吸附剂和吸附剂掺杂剂的物理形式和喷射参数; 将水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂都喷入含有 SO_x 和 / 或 HCl 的燃烧气体中, 所述引入处在用所述吸附剂以比用无吸附剂掺杂剂的相同吸附剂可实现的速率高的速率有效地捕获硫氧化物和 / 或 HCl 的条件下; 和收集废吸附剂。

[0027] 在一些实施方案中, 该吸附剂掺杂剂包含选自下述材料组成的组的铜成分: 乙酸铜铵、二乙酸铜二铵、三乙酸铜铵、乙酸铜三铵、硫酸铜四铵、葡糖酸铜 (及其水合物) 和任何这些的混合物。从另一角度看, 该掺杂剂可以是选自自由式 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x(\text{低级羧酸根})_y$ 规定的成分组成的组的成员, 其中所述低级羧酸根选自甲酸根、乙酸根和丙酸根组成的组, x 是 0 至 4 的整数, y 是 0 至 2 的整数, 且 $x+y$ 等于或大于 1。

[0028] 在本发明的实施方案中, 该吸附剂掺杂剂包含低级羧酸铜和低级羧酸铵的含水铜铵低级羧酸根络合物。

[0029] 在实施方案中,该掺杂剂包含低级羧酸铜和低级羧酸铵的含水铜铵低级羧酸根络合物,其含有大约 13 份作为二水合物测得的低级羧酸铜比大约 2 份低级羧酸铵的重量比例和大约 10 份 29% 氨水,所述溶液具有大约 7.1 至 7.4 的 pH。

[0030] 在实施方案中,通过在引入区内包含多个喷嘴的喷射装置喷入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂,并布置所述喷嘴以实现引入区内的至少 90% 覆盖。

[0031] 另一方面,本发明提供了用于减少气流中的 SO_x 和 / 或 HCl 的装置,其包括:喷射装置,其位于由燃料燃烧生成的烟气的通道上的位置,所述喷射装置能够相对于所述烟气中的 SO_x 和 / 或 HCl 浓度以预定速率进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂,且所述喷射装置还能够以吸附剂和吸附剂掺杂剂的预定物理形式和预定喷射参数(包括微滴尺寸、动量和浓度)引入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂;由此所述水合白云石吸附剂及吸附剂掺杂剂高效捕获硫氧化物。

[0032] 另一方面,本发明提供了用于减少气流中的 SO_x 和 / 或 HCl 的系统,其包括:计算机建模装置,其用于识别燃烧器及其管道工程内的用于进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的位置、和确定所述水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的物理形式和喷射参数;喷射装置,其位于烟气通道上的位置,所述喷射装置能够相对于所述通道中的测得 SO_x 和 / 或 HCl 浓度以预定速率进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂,且所述喷射装置还能够以吸附剂和吸附剂掺杂剂的预定物理形式和预定喷射参数(包括微滴尺寸、动量和浓度)引入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂;由此所述水合白云石吸附剂与吸附剂掺杂剂可具有下文规定的特征以高效捕获硫氧化物和 / 或 HCl 。

[0033] 再一方面,本发明提供了用于减少气流中的 SO_x 和 / 或 HCl 的组合物,其包含:水合白云石吸附剂和含铜和 / 或铁的吸附剂掺杂剂,它们在被引入含有 SO_x 和 / 或 HCl 的热气流时会脱水并粉碎成在大约 0.01 至大约 0.2 微米粒度范围内的细粒,其中水合白云石与吸附剂掺杂剂的重量比(折干计算)在大约 100:1 至大约 1:1 范围内,且所述吸附剂掺杂剂选自在被处理的烟气原位加热时释放活性铜或铁物类的水溶性或水分散性铜和 / 或铁成分。

[0034] 本发明与竞争性的方法相比提供几个优点,其中突出的是:处理烟气以减少 SO_x 还可以减少 HCl ;由于更有效地利用吸附剂,可以减少吸附剂材料用量;能实现极高的除硫率;可以使用简单设备进行改装。

[0035] 在下列描述中给出其它优选方面和它们的优点。

[0036] 附图简述

[0037] 联系附图阅读下列详述时将更好地理解本发明且其优点变得更显而易见,其中:

[0038] 图 1 是本发明的一个实施方案的流程图。

[0039] 图 2 是本发明的另一实施方案的流程图。

[0040] 发明详述

[0041] 首先参考图 1,其是本发明的一个实施方案的流程图。燃烧器 10 可以是用于产生发电用的蒸汽、工艺蒸汽、加热或焚化的类型。要理解的是,可以使用其它类型的燃烧器以利用本发明的优点。除非另行指明,本说明书中的所有份数和百分比基于在加工中的特定点或如明示之处在干燥时的材料重量。

[0042] 煤经线路 12 进给至燃烧器 10 并在燃烧区 16 中用来自线路 14 的空气燃烧。本发明的一个优点在于,可以燃烧高硫煤并减少所产生的二氧化硫。有利地,还可以减少 HCl 。

要理解的是,本发明的原理可用于其它碳质燃料和燃料混合物(任何其它所选燃料,通常是碳质热燃料或垃圾)。

[0043] 通过线路 14 供应的用于燃烧的空气优选通过气体-气体热交换器(未显示)预热,所述热交换器传递来自燃烧设备出口端,例如热交换段 20 下游的管道工程(未显示)的热,在此从燃烧器中回收有用的热能。热燃烧气体如箭头 18 所示流经燃烧器并流经热交换器段 20,其从燃烧气体向水或蒸汽传热以生成蒸汽或过热蒸汽。根据特定锅炉的设计也可以提供其它热交换器,包括省煤器(下游并且未显示)。

[0044] 基于广泛的试验程序,已经确定,吸附剂和吸附剂掺杂剂的窄范围组合远超过上文规定的并在本领域中长期被认为有效减除 SO_2 的许多吸附剂材料。本发明确定在与包含铜和/或铁成分的吸附剂掺杂剂一起使用时具有细粒度和高表面积的水合白云石水合物(也称作水合白云石和白云石质熟石灰)是高度有效的吸附剂。

[0045] 使用铜和/或铁的水溶性或水分散性成分(例如作为可通过原位加热形成铜或铁氧化物的铜和/或铁的盐)作为吸附剂掺杂剂,其可添加到水合白云石吸附剂中以引入要处理的烟气中。这些吸附剂掺杂剂在被处理的烟气原位加热时释放活性形式,即据信是铜和/或铁的氧化物的物类。该吸附剂掺杂剂通常以大约 1 至大约 10 磅/吨燃料的比率使用(折干计算),更窄的范围是大约 2 至大约 6 磅/吨燃料。

[0046] 该吸附剂掺杂剂通常与水合白云石吸附剂以在大约 100:1 至大约 1:1 范围内的水合白云石与吸附剂掺杂剂的重量比(折干计算)使用。更优选的比率在大约 50:1 至大约 5:2 的范围内。更优选的比率在大约 50:1 至大约 5:2 的范围内。该吸附剂掺杂剂包括铁盐,例如硝酸铁和铜盐,例如硝酸铜、下述那些,尤其是授予 Woerner 的美国专利 No. 3,900,504 和 No. 4,020,180 中描述的那些成分,它们的公开内容明确地全文经此引用并入本文。

[0047] 在实施方案中,吸附剂掺杂剂可以是据信在被处理的烟气原位加热时形成铜和/或铁氧化物的水溶性或水分散性铜和/或铁成分。具体提到的成分是美国专利 No. 4,020,180 中描述的那些,其包含低级羧酸铜和低级羧酸铵的含水铜铵低级羧酸根络合物。合意地,根据美国专利 No. 4,020,180,该络合物含有大约 13 份作为二水合物测得的低级羧酸铜比大约 2 份低级羧酸铵的重量比例和大约 10 份 29% 氨水,所述溶液具有大约 7.1 至 7.4 的 pH。

[0048] 在实施方案中,本发明的掺杂剂高度可溶或可分散在水中并与热燃烧气体反应以产生与接触燃烧气体时化学上不同的成分。合意地,掺杂剂成分包括具有在用于形成反应性铜实体的温度下可以以活性形式释放的铜的铜成分。尽管据推理该铜被氧化成氧化铜 CuO ,但申请人不希望受特定理论反应束缚。

[0049] 可用本发明的掺杂剂包括包含铜和氨部分的成分。这些包括铵铜成分,包括具有一个或多个铜原子及一个或多个铵部分的那些。水溶性或分散性是重要的,因为与水一起引入它们已表明是实现必要分布及其后离解的高效方式。如果需要,可以使用化学分散剂和搅拌。

[0050] 在本发明的实施方案中,该吸附剂掺杂剂包含选自由下述物质组成的组的铜成分:乙酸铜铵、二乙酸铜二铵、三乙酸铜铵、乙酸铜三铵、硫酸铜四铵、葡糖酸铜(及其水合物)、和任何这些的混合物。从另一角度看,该掺杂剂可以是选自由式 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x$ (低级羧酸根)_y 规定的成分组成的组的成员,其中所述低级羧酸根选自由甲酸根、乙酸根和丙酸根组

成的组, x 是 0 至 4 的整数, y 是 0 至 2 的整数, 且 $x+y$ 等于或大于 1。

[0051] 可以使用密切相关的成分和它们的水合物以及在与 SO_2 和 / 或 HCl 的反应中表现出类似效力的其它铜源。可以使用不含铵部分的铜成分, 但据信通过氨的存在 (例如来自加工 (例如用于减少 NO_x 的加工)) 或通过按需要补充氨或脲或在所涉温度下有效产生氨的其它材料以及效果相当的化合物, 例如胺和它们的盐、脲分解产物、有机和无机酸的铵盐、氨基甲酸铵、缩二脲、氰尿酸、氰尿二酰胺、氰酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵; 氨基甲酸铵; 缩三脲、氰尿酸; 异氰酸; 脲甲醛; 三聚氰胺; 三氨基脲和其中任何数量的混合物和等同物, 会促进这些成分的效力。

[0052] 不含铵部分的含铜掺杂剂包括乙酰丙酮铜 (及其水合物)、柠檬酸铜 (及其水合物, 例如半五水合物)、甲酸铜 (及其水合物)、一水合乙酸铜、硝酸铜 (及其水合物)、2, 4-戊二酮合铜 (copper 2, 4-pentandionate) (及其水合物)、硫酸铜 (及其水合物)、葡糖酸铜 (及其水合物)、脂肪酸的铜皂和任何这些的混合物。

[0053] 该水合白云石吸附剂会被处理的烟气 (其由含有 SO_x 的热气流构成) 脱水, 并被原位粉碎成在大约 0.01 至大约 0.2 微米粒度范围内的并含有充分分散在其中的铜和 / 或铁氧化物的细粒。

[0054] 通常, 使该水合白云石吸附剂与吸附剂掺杂剂一起作为浆料与含有 SO_x 的热烟气接触, 该组合物会脱水并被粉碎成细粒 (例如在大约 0.01 至大约 0.2 微米粒度范围内), 其基于引入前的建模和喷射器的适当布置和微滴尺寸、动量和浓度的调节, 分散在炉区、管道或烟气流过的其它装置的横截面上。如果这能够均匀分布在被处理的烟气的流径上, 该水合白云石也可以在干燥状态下使用。

[0055] 优选条件要求使用建模技术 (例如计算流体动力学) 引入吸附剂和掺杂剂, 其可用于先确定在锅炉和 / 或管道内引入处理化学品的最佳位置 (区域)。合意地, 最佳的吸附剂和掺杂剂引入会实现吸附剂和掺杂剂在被处理的气体的通道的三维横截面上的基本全覆盖。优选地, 许多喷嘴间隔排列在这些区域内以在反应必需的温度下实现至少 90% 覆盖。这一区段在流向上具有确保被所用的吸附剂和掺杂剂喷射器完全覆盖所需的深度。换言之, 该区域在流向上的深度优选足以使来自用于引入吸附剂和掺杂剂的喷嘴的各锥形或类似的喷雾型式与至少另一个喷雾型式重叠, 由此在该区域的整个横截面上提供吸附剂和掺杂剂。这种三维处理横截面可被称作指定的引入区, 并在对 HCl 和 / 或 SO_x 排放控制有效的条件下将水性吸附剂和掺杂剂引入这一区域。在足以降低气体中的 HCl 和 / 或 SO_x 浓度的反应时间后, 在这一区域后 (即在其下游) 排出已用吸附剂和掺杂剂处理的燃烧气体。

[0056] 使用根据本发明被发现有效捕获 SO_x 和 / 或 HCl 的水合白云石吸附剂作为水合白云石, 并优选在使用或不使用化学稳定剂的情况下将其与水混合形成浆料至适合储存和操作的浓度, 例如按重量计至少大约 25%, 优选至少大约 40% 固含量。优选浓度在水合白云石的干重量的大约 30 至大约 50 重量%、例如大约 35 至大约 45 重量% 的范围内。该吸附剂掺杂剂可以在引入热燃烧气体中之前的任何实用的点与水合白云石吸附剂掺合。在一些情况下, 将其在临引入被处理的烟气中之前引入浆槽或引入喷射设备。

[0057] 参考图 1, 其描绘了用于制备水合白云石吸附剂浆料 (优选为具有例如高于大约 100 平方米 / 克的高表面积 (BET) 的形式) 的混合阶段 30。例如, 可以经线路 32 供应水合白云石吸附剂, 可以经线路 34 供应水并可以经线路 36 供应吸附剂掺杂剂。该吸附剂浆料

的特征通常在于在水中含有大约 25 至大约 45 重量%水合白云石固体。可以使用合适的稳定剂以避免需要不断搅拌该槽,但优选提供搅拌。该材料的特征进一步在于具有大约 1 至大约 5 微米 (μ),例如名义上大约 2 至 4 微米的质量平均粒度。另一方案显示在图 2 中,其中可经由 36' 将吸附剂掺杂剂添加到线路 38 中的水合白云石吸附剂浆料中,并借助该线路中的合适装置混合。在所有情况下,可通过合适的控制器 40 控制该材料和水相对量;或可以手动调节分批配料和进料。附图中的虚线示意性指示用于各种受控线路与阀和控制器 40 之间的适当通讯的控制线路。

[0058] 优选条件要求将水合白云石吸附剂作为包含吸附剂掺杂剂的浆料引入被处理的烟气中。该烟气在处理时通常处于大约 2200° F 以下的温度,并通常在大约 2100° 至大约 1500° F,优选大约 1900° F 至大约 1600° F 的范围内。为了减少 HCl,这些温度是有效的,低于 1600° F,例如通常低于 900° F,即大约 350° F 至大约 700° F 也是有效的。该浆料通常作为具有大约 10 至大约 350 微米、例如大约 50 至大约 200 微米的平均直径的微滴引入,以致该吸附剂作为与吸附剂掺杂剂密切混合的水合白云石细粒与气体接触。在与烟气接触时,该浆料会干燥并据信会粉碎形成具有大约 0.01 至大约 0.2 微米、例如大约 0.02 至大约 0.1 微米的粒度的超细粒子。

[0059] 可以以经计算有效降低烟气中的 SO_x 浓度的任何比率建立水合白云石吸附剂的进料率,并取决于燃料的量及其硫含量。对于具有大约 0.2 至大约 3% 硫的煤,每吨燃料大约 50 磅吸附剂的进料率是足够的起点,而确切的进料率基于实验确定。典型进料率在每吨燃料大约 10 至大约 100 磅水合白云石(干燥)的范围内,优选进料率在大约 20 至大约 90 磅、例如 30 至大约 70 磅水合白云石/吨燃料的范围内。水合白云石通常以大约 0.15:1 至大约 1.4:1 的水合白云石与烟气中的 SO_2 的重量比使用。优选比率在大约 0.45:1 至大约 1.2:1 的范围内。

[0060] 本发明的一个优点在于,在反应所需的温度下在引入区中的燃烧气体中实现吸附剂和掺杂剂的基本完全覆盖。这一区段在流向上具有确保被所用的吸附剂喷射器完全覆盖所需的深度,并取决于喷射器的喷雾型式和气体的速度。在本发明的一个变体中,通过相邻或串联的分开的喷射器引入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂以使各对喷射器的喷雾型式(在横截面上可能有许多对)在至少一定程度上重叠。合意地,本发明通过建模例如通过机械建模或使用计算机和数据输入装置的计算流体动力学实现完全效果,以识别燃烧器内的用于进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的位置和确定水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂的物理形式和喷射参数,喷射装置位于来自燃烧器的烟气的通道上的位置(例如在图 1 和 2 中的线路 18 中)。要指出,图 2 显示另外或替代性地在热交换段 20 后经线路 38' 将浆料引入线路 28,在此温度较低,例如低于 900° F,例如在大约 700° 至大约 200° F 的范围内。

[0061] 本发明使用合适的喷射装置,例如内部混合或外部混合类型的喷嘴(未显示),其可以是(但不是必须是)空气雾化的并能够相对于所述通道中的测得 SO_x 浓度以预定速率进给水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂。能产生极细微滴的内部混合喷嘴是优选的。该喷射装置还应该能以预定物理形式和以吸附剂和吸附剂掺杂剂的预定喷射参数(包括微滴尺寸、动量和浓度)引入水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂。

[0062] 优选地,提供气助式雾化喷嘴以在热交换器段 20 之前或流经热交换器段 20 时将

水合白云石吸附剂和吸附剂掺杂剂引入燃烧气体中。优选通过计算流体动力学、通过例如经此引用并入本文的美国专利 No. 5, 740, 745 和美国专利 No. 5, 894, 806 中教导的方法确定喷嘴的位置。最初通过建模确定浓度和流速以确保以正确物理形式向燃烧器中的正确位置供应适当量的化学品以实现减少 SO_2 和 / 或 HCl 的所需结果。

[0063] 在引入吸附剂和吸附剂掺杂剂后, 该气体经过微粒回收装置 50, 其可包括一个或多个织物过滤器或静电沉淀器。本发明的一个优点在于, 由于吸附剂和吸附剂掺杂剂的组合如此有效地在不到 3 秒的接触时间后除去 SO_x , 由织物过滤器增加的反应时间不像对现有技术的活性较低的吸附剂处理那样必要。可经线路 52 回收固体并可经线路 54 排出烟气。

[0064] 下述实施例用于进一步解释和例示本发明并在任何方面不应被视为限制。除非另行指明, 所有份数和百分比按重量计。

[0065] 实施例 1

[0066] 这一实施例描述了现有技术已确定可以与本发明的组合物一起使用的一系列 SO_x 减除吸附剂的引入。

[0067] 在一系列试验中使用实验室中试规模燃烧器。该燃烧器是具有 3.5 英尺内径的直立、向上燃烧的 28 英尺高的圆筒, 其根据燃烧速率允许 10 至 20 英尺 / 秒的气体速度和 1.3 至 2.5 秒的停留时间。

[0068] 炉体由七个 4 英尺高的区段构成, 各自是在炉边具有 4 英寸熔铸耐火内衬的水冷夹套。该耐火内衬限制排热以确保适当模拟在满容量炉内存在的辐射环境。

[0069] 在炉底上同轴安装燃烧器, 并利用用于预热的天然气和用于试验的粉煤向上燃烧。其配有对二次空气流的流量控制系统和一组配风器, 其与流量控制分开地赋予二次空气涡流。二次空气和一次空气-煤混合物经由具有 25° 半角的耐火砖 (refractory quarl) 进入该炉。在这一区段中提供两个清除口, 以便从炉中定期除去底灰。

[0070] 燃烧气体经由设计成从烟气中除去大部分热的水平对流烟道离开该竖炉。该排热旨在模拟动力锅炉中存在的时间-温度分布。在对流烟道中安装一系列三个空气冷却的管束, 并利用空气冷却控制烟气的温度分布或用于结垢 / 积灰研究的管金属表面温度。交叉流管式空气预热器接在对流管束后并用于预热一次和二次空气。最后, 使用四个管-壳换热器将烟气冷却至标称 300°F 。

[0071] 该对流段为 1.5 英尺 \times 1.5 英尺 \times 22 英尺, 提供了 30 至 60 英尺 / 秒的气体速度和 0.4 至 0.8 秒的停留时间, 仍取决于燃烧速率。该对流段的设计温度范围是 2200 至 1200°F 。

[0072] 完全抽取式 (complete-extractive) 的连续排放监控 (CEM) 系统与计算机控制系统连接。该燃烧器以大约 3.4MMBTU/hr 运行, 具有 3% 的典型燃烧器 O_2 过量水平。该燃烧器具有在出口测量的过量 O_2 (用于对照) 和在刚要离开烟囱前的烟气测量以监控其它排气, 包括 O_2 、 CO 、 CO_2 、 NO 和 SO_2 。另外, 使用傅里叶变换红外光谱学 (FTIR) 分析仪监控其它气体, 包括 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 H_2S 、 H_2SO_4 、 HCl 、 HF 、 HBr 、 N_2O 、 NH_3 、 NO 、 NO_2 、 SO_2 和 SO_3 。

[0073] 该燃烧器具有能够喷射湿或干材料的几个口。其位置包括在火球下方和上方、在中间和接近出口。喷射能够向上流动 (并流) 和向下流动 (对流)。这一实施例采用向下的干材料喷射——与向上流动的燃烧气体相反。

[0074] 为本评估制备的组合物包括十种吸附剂基料 (都可购得) 以及一系列配方——其

中使基料与各种掺杂剂反应、混合或用各种掺杂剂浸渍。所用配方的列表显示在下表 1(吸附剂)和表 2(吸附剂掺杂剂)中。报道中所用的命名法包括基料标号、连字号、然后掺杂剂。例如,白云石质熟石灰(水合白云石吸附剂)的标号为“DL”。当用标号“3”的二乙酸铜二铵吸附剂掺杂剂处理时,该配方的样品号为“DL-3”。还包括各材料的来样粒度(D_{50} 重均)和表面积(BET)性质。

[0075] 表 1-- 吸附剂

[0076]

化合物	化学式	标号	PSD d50	表面积, m^2/g
白云石质熟石灰	$Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2$	DL	8, 9, 14	109, 113, 113
碳酸钙	$CaCO_3$	CC	10, 13, 14	1, 1, 2
Sorbacal H*(氢氧化钙)	$Ca(OH)_2$	CHHP	2. 67	20-23
氢氧化钙	$Ca(OH)_2$	CHN	19	33
Bonite	$Al_{12}CaO_{19}$	CAB	5, 5, 6	46-47
CA-47071 水泥集料	$CaO \cdot Al_2O_3$	CAC	9, 11, 12	46, 47, 49
Utilimag 40(氧化镁)	MgO	MO		45
二氧化锰 HAS	MnO_2	MDH	3. 0to5. 5	200-270
二氧化锰 HPX	MnO_2	MDX	3-8	TBD
CAT-AID	Mg-Ca 混合氧化物	CA	38	61

[0077] 表 2 吸附剂掺杂剂

[0078]

金属(掺杂剂)		标号
硝酸铁	$Fe(NO_3)_3$	1
氧化铁	Fe_2O_3	2
乙酸铵铜	$C_2H_7CoNO_2$	3
硝酸铜	$CoNO_3$	4

[0079] 掺杂材料是用含有掺杂剂的水基溶液浸渍的或与基础吸附剂物理混合的。关于大多数混合物的组成显示在下表 3-1 和 3-2 中:

[0080] 表 3-1. Fe_2O_3 配料

[0081]

名称	最终 Fe 重量%
CHHP2	1.5
MDX2	1.5

[0082] 表 3-2. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 配料

[0083]

名称	Fe 重量%	增加的水分%	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液重量%	增加的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (千克)
MDH1	1.50	11.27	43.48	2.831
DL1 成块的	0.72	4.25	55.16	1.076
DL1	0.14	0.82	55.16	0.207
CHHP1	0.81	4.73	55.16	1.200
CC1 成块的	0.28	1.62	55.16	0.410

[0084] 通常使用旋转混合机制备这些组合物,同时用喷雾系统以缓慢受控的方式施用液体溶液以使附聚最小化。

[0085] 通过干喷射将吸附剂添加到燃烧器(与或不与掺杂剂一起)中。将合并的吸附剂和吸附剂掺杂剂照原样引入燃烧气体中而没有对混合材料进行额外干燥。

[0086] 将样品添加到已针对各材料的添加速率预先校准的旋转螺旋给料器中。该螺旋给料器排料到喷射器系统的入口,后者直接喷射到燃烧器的所需入口点或下游烟气中。在本研究中,干喷射到燃烧器中的火球上方的端口(表 4 中的端口 3),在此温度为大约 $2000^\circ \pm 100^\circ \text{F}$,喷射器朝上。

[0087] 另外,将候选材料喷射到热交换器附近的烟气中,在此典型温度为 385°F 。这在表 4 中被标作“Recap 4”。喷射速率选自 3、6、9、18 磅/小时 (lbs/hr),和各材料的最大流速。根据材料的密度,最大流速为 9 至 10 至 20 lbs/hr 不等。在所选时期期间,获得烟气等动力微粒样品。该程序使用“Method 17”(40 CFR 60. 附录 A 至第 60 部分)作为收集的基础,但修改该方法以理想地仅收集微粒样品。通常需要 30-60 分钟收集足以用于进一步分析的样品。

[0088] 表 4 分析结果

[0089]

条件 No	产品	基础吸附剂	添加剂	速率 l/s/hr	位置	CO2	NO	SO2	CO	O2	O2	CO	CO2	HCL	HF	NH3	NO	NO2	SO2	SO3	eSO2	hCl	%	%
						(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)	(CE) (MS)
1	基准	0	-	9	端口 3	13.2	266	885	32	3.2	4.8	19	10.6	79	3.7	0.01	214	-0.16	790	-2.4	0	0	0%	0%
2	DL	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	-	3	端口 3	13.6	252	775	45	3.0	4.7	35	10.5	77	2.9	0.06	212	-0.15	611	-0.8	-119	-2	13%	2%
3	DL	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	-	6	端口 3	13.6	267	792	45	2.8	4.3	41	10.7	79	2.8	0.01	196	-0.17	588	-0.4	-163	-1	18%	1%
4	DL	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	-	9	端口 3	13.7	268	664	59	2.7	4.6	46	10.8	73	2.0	0.10	154	-0.18	535	-1.0	-231	-1	26%	1%
5	DL-1	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	硫酸铁	3	端口 3	13.1	303	660	57	2.7	4.6	36	10.6	79	1.9	0.07	229	-0.20	571	-0.1	245	0	27%	0%
6	DL-1	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	硫酸铁	6	端口 3	13.5	304	579	69	2.9	4.5	48	10.6	76	1.9	0.16	247	-0.67	485	-0.9	317	-0	35%	-4%
7	DL-1	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	硫酸铁	9	端口 3	13.7	312	494	73	2.9	4.5	35	10.7	83	5.9	0.12	261	-0.11	643	0.3	161	-4	52%	-5%
8	DL3 (R1)	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	C2H3Cl3NO2	3	端口 3	13.5	255	673	49	2.9	4.4	49	10.5	75	4.3	0.16	208	-0.11	361	-0.9	-218	-3	24%	4%
9	DL3 (R1)	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	C2H3Cl3NO2	6	端口 3	13.6	260	475	57	3.2	4.3	45	10.6	79	1.2	0.11	217	-0.12	411	0.2	-420	-0	47%	0%
10	DL3 (R1)	白云石质石灰 (Ca,Mg 氢氧化物)	C2H3Cl3NO2	9	端口 3	13.8	258	410	79	3.1	4.3	44	10.7	83	1.0	0.21	190	-0.15	409	0.0	485	-1	54%	-1%
11	CC	碳酸钙	-	3	端口 3	13.9	262	861	37	2.9	4.5	25	10.7	82	2.2	0.08	203	-0.14	643	-0.6	34	-3	4%	-4%
12	CC	碳酸钙	-	6	端口 3	13.8	272	779	55	3.4	4.5	34	10.7	80	2.1	0.17	202	-0.19	600	-0.6	-118	-3	13%	-3%
13	CC	碳酸钙	-	9	端口 3	13.8	258	709	57	2.8	4.4	25	10.8	82	2.1	0.14	202	-0.22	601	0.8	-186	-3	21%	-4%
14	CC-1	碳酸钙	硫酸铁	3	端口 3	13.7	260	868	35	2.9	4.5	28	10.5	84	2.3	0.01	207	-0.18	737	-0.2	127	5	3%	-6%
15	CC-1	碳酸钙	硫酸铁	6	端口 3	13.7	275	842	34	3.2	4.6	23	10.6	83	2.7	0.08	235	-0.16	696	-0.5	53	-4	6%	-5%
16	CC-3	碳酸钙	C2H3Cl3NO2	3	端口 3	13.8	267	877	34	2.8	4.3	22	10.6	83	3.0	0.04	307	-0.18	717	-0.4	18	-4	2%	-3%
17	CC-3	碳酸钙	C2H3Cl3NO2	6	端口 3	13.9	261	767	35	3.1	4.5	26	10.8	84	3.0	0.02	169	-0.14	659	-0.2	-123	5	14%	-6%
18	CAB	钡酸钙 (Bonite)	-	3	端口 3	13.8	249	952	35	3.5	4.6	29	10.7	85	3.2	0.18	154	-0.11	785	-1.3	57	6	-6%	-6%
19	CAB	钡酸钙 (Bonite)	-	6	端口 3	13.7	256	939	35	2.6	4.5	29	10.8	85	3.3	0.03	190	-0.17	788	-1.3	44	-6	-5%	-6%
20	CAC	钡酸钙 (水泥集料)	-	3	端口 3	13.8	269	861	34	3.0	4.3	21	10.7	84	3.2	0.08	300	-0.19	780	-1.7	68	5	-7%	-7%
21	CAC	钡酸钙 (水泥集料)	-	6	端口 3	13.8	241	973	34	3.0	4.5	21	10.7	86	3.1	0.04	203	-0.14	780	1.9	76	16	9%	-7%
22	基准	0	-	0	端口 3	13.8	250	968	39	3.0	4.3	18	9.5	77	3.4	0.10	252	-0.11	685	-1.2	73	-2	-8%	-3%
23	基准	0	-	0	端口 3		237	926	39	3.1		24	10.6	83	3.1	0.02	203	-0.21	798	-2.6	31	-4	-3%	-5%
24	MDH	氧化钙 (HAS 等级)	-	3	端口 3		207	924	42	3.2		26	10.8	84	3.2	0.34	199	-0.03	819	-2.3	59	5	-3%	-6%
25	MDH	氧化钙 (HAS 等级)	-	6	端口 3		252	921	49	3.0		28	10.6	82	3.2	0.31	214	-0.22	794	-2.9	26	-4	-3%	-4%
26	MDH-1	氧化钙 (HAS 等级)	硫酸铁	3	端口 3		284	921	48	3.0		30	10.6	83	3.3	0.01	234	-0.12	812	-2.9	26	-4	3%	-5%
27	MDH-3	氧化钙 (HAS 等级)	C2H3Cl3NO2	6	端口 3		362	924	51	2.9		38	10.9	84	3.3	0.01	209	-0.27	626	-2.6	10	5	2%	-6%
28	MDX	氧化钙 (HPX 等级)	-	9	端口 3		236	927	54	2.9		37	10.7	83	3.5	0.03	201	-0.13	803	-2.3	32	-4	-4%	-5%
29	MDX-2	氧化钙 (HPX 等级)	氧化铁	9	端口 3	14.1	235	923	49	2.9	4.5	34	10.8	84	3.6	0.01	201	-0.05	805	-2.4	20	5	-3%	-6%
30	MDX-3	氧化钙 (HPX 等级)	C2H3Cl3NO2	9	端口 3	13.7	255	900	49	2.7	4.9	32	10.6	82	3.6	0.02	210	-0.18	774	-2.5	5	-3	-1%	-8%
31	CHHP	氢氧化钙 (Sorbacal H)	-	3	端口 3	14.1	219	759	34	3.2	4.5	25	10.8	81	3.6	0.08	189	-0.12	563	-2.1	-136	-3	15%	-3%
32	CHHP	氢氧化钙 (Sorbacal H)	-	6	端口 3		232	632	44			35	10.8	80	3.2	-0.04	152	-0.67	489	-0.5	263	-1	29%	-2%
33	CHHP	氢氧化钙 (Sorbacal H)	-	9	端口 3	14.2	227	511	51	3.1	4.3	27	10.7	82	2.7	0.08	165	-0.23	632	-0.7	394	-3	43%	-4%
34	CHHP-1	氢氧化钙 (Sorbacal H)	硫酸铁	3	端口 3	14.0	226	814	35	3.0	4.5	23	10.7	84	3.6	0.01	198	-0.29	628	-0.8	81	-5	9%	-6%
35	CHHP-1	氢氧化钙 (Sorbacal H)	硫酸铁	6	端口 3	14.7	233	719	38	2.9	4.4	23	10.7	83	3.3	0.14	183	-0.17	630	-0.8	-176	-4	20%	-5%
36	CHHP-1	氢氧化钙 (Sorbacal H)	硫酸铁	9	端口 3	14.1	243	671	38	3.1	4.3	25	10.6	82	3.4	0.02	207	-0.33	572	-0.2	224	5	25%	-4%
37	基准	0	-	0	端口 3	13.8	210	832	30	3.1	4.6	21	10.7	84	4.1	0.08	179	-0.62	792	-2.1	62	16	7%	-7%
38	CHHP-2	氢氧化钙 (Sorbacal H)	氧化铁	3	端口 3	14.0	210	693	31	2.9	4.5	21	10.8	85	4.0	0.08	169	-0.13	636	-1.4	-202	6	23%	-7%
39	CHHP-2	氢氧化钙 (Sorbacal H)	氧化铁	6	端口 3	14.2	211	585	34	3.3	4.5	23	10.8	82	3.6	0.11	183	-0.16	539	-1.3	-980	-3	37%	-4%
40	CHHP-2	氢氧化钙 (Sorbacal H)	氧化铁	9	端口 3	13.6	253	425	38	2.7	4.4	27	10.7	82	3.0	0.04	210	-0.30	485	-0.2	-469	-3	52%	-4%
41	CHHP-3	氢氧化钙 (Sorbacal H)	C2H3Cl3NO2	3	端口 3	13.9	226	709	39	3.3	4.3	19	10.8	86	3.7	0.13	154	-0.26	692	-0.6	186	7	21%	-9%
42	CHHP-3	氢氧化钙 (Sorbacal H)	C2H3Cl3NO2	6	端口 3	14.1	223	670	38	3.1	4.5	18	10.7	84	3.7	0.02	206	-0.62	698	-0.3	-225	5	25%	-7%

[0090]

43-CHP-3	氢氧化钙 (Sorbacal H)	CR-SORACAL	9	端口 3	14.1	226	562	32	3.2	4.5	22	10.8	84	3.7	0.08	196	-0.31	556	-1.0	-333	5	37%	-6%
44-CHP	氢氧化钙 (Lhoist)		3	端口 3	14.2	225	688	24	3.0	4.5	16	10.6	84	3.9	0.09	194	-0.05	669	-1.4	-197	5	22%	-6%
45-CHN	氢氧化钙 (Lhoist)		6	端口 3	13.8	223	602	24	2.9	4.5	17	10.7	82	3.6	0.13	195	0.27	507	-0.6	-299	3	20%	-4%
45-CHN	氢氧化钙 (Lhoist)		9	端口 3	14.0	224	510	27	3.0	4.5	16	10.5	84	3.2	0.08	204	-0.22	722	0.1	-385	5	43%	-7%
47-MO	氧化镁		3	端口 3	13.7	243	770	24	3.0	4.8	17	10.5	85	2.3	0.07	215	-0.08	735	-0.7	-125	6	14%	-8%
48-MO	氧化镁		9	端口 3	13.8	232	792	27	3.1	4.5	18	10.6	86	1.2	0.11	199	-0.17	756	0.1	-103	7	12%	-9%
49-DL-3-NC	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铁	3	端口 3	14.1	229	642	30	3.1	4.5	19	10.6	85	1.4	0.11	206	-0.18	619	-0.9	-252	6	28%	-7%
50-DL-1-NC	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铁	6	端口 3	14.5	220	584	30			29	10.7	83	1.6	0.08	201	-0.21	570	0.2	-311	4	25%	-5%
51-DL-1-NC	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铁	9	端口 3	13.9	238	555	30	3.0	4.5	21	10.6	89	1.7	0.06	209	-0.14	539	-0.2	-342	4	38%	-5%
53-CA	CAT-AID		3	端口 3	13.8	238	775	24	3.2	4.4	15	10.6	83	2.9	0.02	199	0.11	730	0.9	-120	4	13%	-6%
54-CA	CAT-AID		6	端口 3	14.1	225	776	23	3.0	4.9	14	10.8	82	2.5	0.11	183	-0.19	735	-0.4	-119	3	13%	-3%
55-CA	CAT-AID		9	端口 3	14.1	225	764	22	3.1	4.5	13	10.6	74	2.4	0.05	202	-0.10	665	-0.6	-131	-5	15%	-6%
56-CA	CAT-AID		18	端口 3	14.2	225	719	22	2.8	4.2	13	10.9	76	2.2	0.04	188	-0.14	695	-0.5	-177	-3	20%	-4%
57-CA	CAT-AID		MAY	端口 3	14.2	235	527	21	3.0	4.4	12	10.6	46	1.4	0.15	212	-0.13	451	-1.1	-368	-35	41%	42%
58-基础			0	端口 3	13.7	235	860	34	2.8	4.5	24	10.5	83	2.2	0.05	216	-0.17	787	-2.2	-26	4	3%	-5%
59-DL-2	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	氧化铁	3	端口 3	13.8	247	576	39	3.0	4.4	29	10.7	82	2.1	0.20	206	-0.11	636	-1.8	-213	3	24%	-4%
60-DL-2	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	氧化铁	9	端口 3	13.5	254	527	47	2.9	4.8	30	10.5	81	1.3	0.15	210	-0.04	491	-0.2	-368	2	41%	-2%
61-CHN-2	氢氧化钙 (Lhoist)	氧化铁	3	端口 3	13.7	248	708	33	3.4	4.5	29	10.5	81	1.8	0.01	212	-0.22	664	-0.5	-187	2	21%	-3%
62-CHN-2	氢氧化钙 (Lhoist)	氧化铁	9	端口 3	13.7	238	565	34	3.2	4.5	29	10.7	81	2.0	0.13	200	0.11	522	-0.2	-330	2	37%	-3%
63-CHN-2	氢氧化钙 (Lhoist)	硝酸铁	18	端口 3	13.7	240	400	38	2.9	4.5	29	10.5	78	1.7	0.26	214	-0.12	357	-0.7	-493	-1	59%	2%
64-CA-3	CAT-AID	硝酸铁	3	端口 3	13.6	233	774	31	3.0	4.6	22	10.5	80	2.1	0.09	230	-0.18	710	0.9	-121	1	14%	-2%
65-CA-1	CAT-AID	硝酸铁	9	端口 3	13.6	389	749	29	3.2	4.7	20	10.5	76	2.0	0.08	281	-0.12	689	-0.7	-346	-3	16%	-3%
66-CA-1	CAT-AID	硝酸铜	18	端口 3	13.9	425	689	28	3.1	4.5	19	10.3	70	1.7	0.08	366	-0.02	624	-0.6	-202	-9	23%	12%
67-DL-4	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铜	3	端口 3	13.3	264	505	36	3.0	4.9	27	9.8	75	1.5	0.11	220	-0.05	522	0.0	-286	-4	32%	1%
68-DL-4	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铜	9	端口 3	13.3	276	413	45	3.1	5.1	36	9.8	70	1.4	0.16	229	-0.09	355	0.0	-482	-8	54%	10%
69-DL-4	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铜	10.6	端口 3	13.2	265	383	40	3.0	5.1	37	9.9	72	1.0	0.05	220	-0.09	436	0.1	-502	-7	56%	9%
70-DL-4	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)		9	端口 3	13.4	265	415	44	3.1	5.0	36	10.0	78	1.2	0.20	224	-0.18	346	-0.1	-480	-6	54%	7%
71-基础		硝酸铜	0	端口 3		263	844	56	2.9		35	10.2	75	2.0	0.14	174	-0.13	720	-0.3	-51	-3	6%	5%
72-CHP-4	氢氧化钙 (Sorbacal H)	硝酸铜	3	端口 3	13.1	284	726	46	3.2	4.7	32	10.0	74	2.2	0.15	192	-0.07	404	-0.2	-169	-6	13%	7%
73-CHP-4	氢氧化钙 (Sorbacal H)	硝酸铜	9	端口 3	13.1	281	568	57	2.6	4.8	40	10.1	72	2.1	0.13	198	-0.08	511	-0.2	-297	-7	33%	3%
74-CHP-4	氢氧化钙 (Sorbacal H)	硝酸铜	18	端口 3	13.2	369	426	81	3.1	4.9	42	10.3	72	1.9	0.12	198	-0.02	463	0.9	-469	-7	52%	9%
75-CHP-4	氢氧化钙 (Sorbacal H)	氧化铁	9	端口 3	12.9	301	603	47	3.3	4.9	32	10.3	74	2.2	0.07	194	-0.03	522	0.1	-292	-3	33%	9%
76-CHP-2	氢氧化钙 (Sorbacal H)	氧化铁	3	端口 3	13.6	268	757	37	3.0	4.3	25	10.7	78	2.6	0.12	193	-0.21	628	-0.8	-158	-1	18%	-2%
77-CHP-2	氢氧化钙 (Sorbacal H)		3	端口 3	13.5	280	501	46	3.0	4.4	32	10.5	74	2.7	0.14	201	-0.09	347	-0.9	-364	-5	41%	-6%
78-CHP	氢氧化钙 (Sorbacal H)		3	端口 3	13.8	265	793	36	3.0	4.4	29	10.6	77	2.7	0.16	197	0.25	624	0.8	-162	-2	18%	-3%
79-CHP	氢氧化钙 (Sorbacal H)		9	端口 3	13.5	287	488	48	3.1	4.4	35	10.7	75	2.9	0.14	199	-0.11	427	0.4	-407	-4	45%	-5%
80-DL-3 (R2)	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	C ₂ H ₃ ClNO ₂	3	端口 3	13.8	289	482	46	2.8	4.3	39	10.5	74	2.0	0.16	214	-0.20	404	-0.7	-412	-9	46%	0%
81-DL-3 (R2)	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	C ₂ H ₃ ClNO ₂	9	端口 3	13.7	279	129	72			55	10.6	65	1.3	0.15	202	-0.25	83	-1.3	-770	-13	86%	17%
82-DL-3 (R2)	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	C ₂ H ₃ ClNO ₂	10	端口 3	13.7	288	83	67			50	10.6	61	1.0	0.13	194	-0.22	59	-0.7	-812	-12	91%	22%
83-基础			9	端口 3	13.4	280	818	25	3.1	4.4	19	10.5	78	2.2	0.06	212	-0.14	695	-0.7	-77	-1	9%	-1%
84-CHP-3	氢氧化钙 (Sorbacal H)	C ₂ H ₃ ClNO ₂	3	端口 3	13.9	268	759	30	3.3	4.1	22	9.9	74	2.2	0.15	236	-0.12	520	0.3	-136	-5	15%	7%
85-CHP-3	氢氧化钙 (Sorbacal H)	C ₂ H ₃ ClNO ₂	9	端口 3	13.7	275	631	39	2.9	4.2	20	10.8	77	2.3	0.21	194	-0.15	541	-1.0	-264	-2	29%	3%
86-HL	熟石灰 (SRI Stock Lhoist)		3	端口 3	13.7	272	716	27	2.9	4.2	18	10.7	76	2.6	0.06	193	-0.15	624	-1.1	-179	-1	20%	1%
87-HL	熟石灰 (SRI Stock Lhoist)		9	端口 3	13.7	286	553	35	2.8	4.3	24	10.5	75	2.6	0.23	209	-0.06	461	-0.9	-342	-4	38%	5%
88-HL	熟石灰 (SRI Stock Lhoist)		18	端口 3	13.7	271	354	42	3.0	4.3	28	10.9	74	2.0	0.18	145	-0.27	298	-0.1	-541	-5	60%	-6%
89-DL-4	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铜	3	端口 3	13.6	252	586	34	2.7	4.2	23	10.6	79	2.4	0.08	162	-0.18	495	0.0	-509	0	55%	0%
90-DL-4	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铜	9	端口 3	13.6	327	319	49	3.1	4.2	38	10.5	75	1.8	0.22	242	-0.12	281	-0.5	-546	-4	61%	5%

[0091]

91	基线		0	Recap 4	254	794	30	3.1	20	10.4	80	2.6	0.05	212	-0.14	796	-1.8	0	0	0%	0%			
92	CA	CAT-A-D	0	Recap 4	226	706	31	2.9	19	10.3	77	2.5	0.07	216	-0.06	775	-1.7	-9	-3	1%	4%			
93	CA	CAT-A-D	0	Recap 4	247	769	30	2.9	21	10.7	78	2.3	0.10	196	-0.02	802	-1.6	-25	-4	5%	4%			
94	CA	CAT-A-D	0	Recap 4	259	795	31	3.1	18	10.5	89	1.6	0.09	215	-0.15	775	-1.7	-6	-11	3%	14%			
95	CAB	勃酸钙 (Bonite)	0	Recap 4	244	804	32	3.0	19	10.5	80	2.6	0.04	210	-0.09	794	-1.3	10	0	-1%	0%			
96	CAC	勃酸钙 (水泥集料)	0	Recap 4	259	800	31	3.3	19	10.2	79	2.7	0.07	226	-0.09	773	-1.9	6	-1	-1%	-2%			
97	MO	氧化镁	0	Recap 4	13.2	255	786	28	2.9	5.0	15	10.2	64	0.9	0.04	233	-0.05	759	-6.7	-8	-15	1%	19%	
98	MO	氧化镁	0	Recap 4	13.2	260	790	29	3.0	5.0	16	10.3	55	0.7	0.04	222	-0.10	769	0.6	-14	-25	2%	32%	
99	CHHP	氢氧化钙 (Sorbacal H)	0	Recap 4	13.4	244	801	30	2.9	5.0	16	10.4	54	0.6	0.08	229	-0.22	782	-0.3	7	-26	-1%	32%	
100	DL-3	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	<chem>C2H2CaNO2</chem>	0	Recap 4	13.5	248	771	29	3.1	4.8	17	10.6	20	0.5	0.11	225	-0.15	771	1.3	-23	-52	3%	65%
101	DL-4	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铜	0	Recap 4	12.9	277	751	27	2.7	5.0	15	10.1	33	0.3	0.10	244	-0.09	730	0.9	-43	-47	5%	58%
102	MDH	氧化镁 (HAS 等级)		0	Recap 4	13.0	272	865	25	2.6	5.0	14	10.0	32	0.9	0.16	240	4	666	-0.8	-129	-29	16%	35%
103	MDH	氧化镁 (HAS 等级)		0	Recap 4	13.3	248	752	27	2.6	4.9	14	10.5	65	0.4	0.03	210	11	747	-0.6	-42	-15	5%	19%
104	MDH	氧化镁 (HAS 等级)		0	Recap 4	13.5	220	812	29	2.9	4.6	15	10.3	44	0.6	0.05	198	59	619	-1.3	-182	-36	-23%	45%
105	CC	碳酸钙		0	Recap 4	13.3	251	789	25	3.0	5.0	13	10.4	39	0.7	0.07	211	-6	774	-0.6	-5	-1	2%	1%
106	CHHP-3	氢氧化钙 (Sorbacal H)	<chem>C2H2CaNO2</chem>	0	Recap 4	13.3	241	810	26	3.3	4.9	14	10.1	37	0.8	0.03	224	3	750	-1.6	24	-22	3%	20%
107	DL-1	白云石质石灰 (Ca, Mg 氢氧化物)	硝酸铁	0	Recap 4	13.4	252	805	25	3.0	5.0	13	10.3	44	0.5	0.11	226	0.34	771	-1.7	11	-36	-1%	45%
108	CHNL	氢氧化钙 (Lhoist)		0	Recap 4	13.5	249	809	25	3.0	5.0	13	10.4	38	0.4	0.07	219	0.23	762	-1.7	15	-43	2%	54%

[0092] 实施例 2

[0093] 这一实施例报道了用实施例 1 中表现出最佳干喷射结果的材料的浆料进行的试验。

[0094] 在湿喷射过程中,将大约 257lbs/hr 煤添加到燃烧器中。在此速率下,吸入高温测定法测得在端口 2 处 1850-2019° F 的温度。

[0095] 在湿喷射中,将预先制备的吸附剂“DL”的浆料样品和添加剂 (1、2、3 或 4) 分别添加至燃烧器的相同水平面。之前的试验在端口 3 评估,而当前试验在端口 2 进行以更好地匹配之前达到的温度。由于空气预热器不工作,必须如此改变端口。

[0096] 表 5 将加仑 / 小时 (gph) 吸附剂进料速率与磅 / 吨燃料速率联系起来。

进料速率换算 (液体喷射)

1lb/hr 吸附剂=8.65lbs/ton 燃料

Gph	lbs/ton 燃料 (干)	lbs/ton 燃料 (原样)
[0097] 1	44	88
2	87.5	175
3	131.5	263

[0098] 在所选时期期间,获得烟气等动力微粒样品。该程序使用“Method 17”作为收集的基础,但修改该方法以理想地仅收集微粒样品。通常需要 20-60 分钟收集足以用于进一步分析的样品。

[0099] 表 6-- 湿进料数据

[0100]

条件 No.	湿 / 干 喷射	产品称号	基础 吸附剂 速率, gph	添加剂 (液体 作为单独流, 固体混入) 速率, gph	添加剂 速率, gph	CO ₂	NO	SO ₂	CO	O ₂ %	CO	CO ₂	HCL	HF	NH ₃	NO	NO ₂	SO ₃	dSO ₂	dHCL	%	%	
						(CE M)	(CE M)	(CEM S)	(CE M)	(CEM S)	(FTI R)	(FTI R)	(FTI R)	(FTI R)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)
0	基线	基线-湿喷射				14.0	313	1167	46	2.6	35	11.6	72	4.5	0.00	271	-0.21	1118	2.0	0	0	0%	0%
1	燃料	DL(1gph)-不添加	1			13.9	305	865	60	2.7	44	10.4	64	5.7	-0.16	245	-0.26	739	4.1	-378	-9	54%	12%
2	燃料	DL(2gph)-不添加	2			14.0	299	722	64	2.6	47	10.6	63	2.3	-0.02	240	-0.32	637	6.6	-480	-10	43%	14%
3	燃料	DL(2gph)-添加3(0.1gph)	2	3	0.1	13.2	220	469	65	2.4	48	9.6	58	2.0	-0.04	166	-0.31	398	8.2	-719	-15	64%	20%
3.5	基线	基线-湿喷射				13.2	231	968	46	2.8	34	11.1	66	2.0	-0.04	236	-0.19	1047	4.2	-71	-7	6%	10%
4	燃料	DL(2gph)-添加3(0.05gph)	2	3	0.05	13.6	257	537	51	2.4	37	10.2	61	2.1	0.01	202	-0.27	480	6.1	-638	-12	57%	16%
5	燃料	DL(3gph)-添加3(0.05gph)	3	3	0.05	13.4	256	467	48	2.7	34	10.1	60	1.4	0.00	208	-0.25	373	5.4	-744	-13	67%	18%
6	燃料	DL(3gph)-添加3(0.1gph)	3	3	0.1	13.4	245	342	62	2.3	46	9.8	58	1.0	0.02	198	-0.40	280	7.0	-837	-15	75%	20%
7	燃料	DL(1gph)-添加2(0.1gph)	1	2	0.1	14.0	283	745	65	2.7	49	10.5	64	1.5	-0.02	235	-0.30	654	8.0	-463	-8	41%	11%
8	燃料	DL(1gph)-添加2(0.2gph)	1	2	0.2	13.8	275	840	68	2.9	52	10.5	64	1.4	0.02	247	-0.41	677	7.6	-441	-9	59%	12%
9	燃料	DL(2gph)-添加2(0.2gph)	2	2	0.2	14.0	275	779	66	2.5	50	10.4	64	1.5	-0.04	235	-0.40	654	8.2	-453	-8	41%	11%
9.5	基线	基线-湿喷射				14.2	280	1077	57	2.5	41	11.6	70	1.4	0.02	267	-0.22	1128	3.6	11	-2	-1%	3%
9.5	基线	基线-湿喷射				13.7	278	1190	49	2.5	36	11.7	72	3.5	-0.05	230	-0.12	1210	-2.9	0	0	0%	0%
10	燃料	DL(1gph)-不添加	1			13.5	274	579	62	2.7	45	10.3	58	1.7	-0.03	236	-0.36	534	1.2	-625	-14	56%	19%
11	燃料	DL(1gph)-添加4(0.1gph)	1	4	0.1	13.5	275	549	63	2.6	46	10.2	56	1.0	-0.03	236	-0.23	496	0.6	-714	-16	59%	22%
12	燃料	DL(1gph)-添加4(0.5gph)	1	4	0.5	13.5	275	534	63	2.7	46	10.3	56	0.8	-0.03	230	-0.34	496	1.3	-714	-16	59%	23%

[0101]

条件 No.	湿 / 干 喷射	产品称号	基础 吸附剂 速率, gph	添加剂 (液体 作为单独流, 固体混入) 速率, gph	添加剂 速率, gph	CO ₂	NO	SO ₂	CO	O ₂ %	CO	CO ₂	HCL	HF	NH ₃	NO	NO ₂	SO ₃	dSO ₂	dHCL	%	%	
						(CE M)	(CE M)	(CEM S)	(CE M)	(CEM S)	(FTI R)	(FTI R)	(FTI R)	(FTI R)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)	(FTIR S)
12.5	基线	基线-干喷射				14.0	229	1184	27	2.6	20	11.9	74	3.3	0.03	203	-0.19	1246	-0.0	0	0	0%	0%
13	粉末	DL(3#/hr)-不添加	3			14.0	232	1211	31	2.2	23	12.0	74	3.4	0.01	197	-0.21	1181	-2.6	-65	0	5%	-1%
14	粉末	DL(9#/hr)-不添加	9			13.7	239	917	34	3.1	24	11.4	70	3.3	0.03	218	-0.12	895	-1.2	-411	-4	33%	6%
15	粉末	基线-干喷射									24	11.9	74	3.1	0.06	202	-0.11	1217	-0.8	-29	0	2%	0%
16	粉末	DL(3#/hr)-添加3(混合w固体)	3	3	混合w固体	14.2	228	1014	35	2.4	27	11.2	70	3.2	0.03	226	-0.11	904	-0.9	-342	-4	27%	5%
17	粉末	DL(9#/hr)-添加3(混合w固体)	9	3	混合w固体	14.1	235	722	41	2.4	30	11.6	70	2.9	0.00	214	-0.16	699	-0.7	-547	-5	44%	5%
18	粉末	基线-干喷射				14.2	229	1213	31	2.2	22	11.9	74	3.2	0.08	204	-0.07	1212	-0.8	-33	0	3%	-1%
19	粉末	DL(3#/hr)-添加2(混合w固体)	3	2	混合w固体	14.0	230	1094	30	2.5	20	11.9	74	3.3	0.10	201	-0.12	1133	-1.3	-113	0	9%	0%
20	粉末	DL(9#/hr)-添加2(混合w固体)	9	2	混合w固体	13.8	238	951	27	2.6	18	11.8	72	3.2	0.01	209	-0.14	958	-1.3	-288	-1	23%	2%
21	粉末	基线-干喷射				14.1	228	1160	27	2.5	18	11.9	74	3.4	0.04	195	-0.23	1217	-1.6	-29	0	2%	-1%
22	粉末	DL(3#/hr)-添加4(混合w固体)	3	4	混合w固体	14.0	233	1100	29	2.5	19	12.0	75	3.6	-0.02	188	-0.17	1126	-1.4	-120	1	10%	-1%
23	粉末	DL(9#/hr)-添加4(混合w固体)	9	4	混合w固体	13.7	238	1014	27	2.5	20	11.7	73	3.5	0.03	208	-0.20	961	-1.3	-263	-1	21%	1%
24	粉末	基线-干喷射				14.5	218	1197	29	2.4	20	12.0	74	3.6	0.01	199	-0.24	1225	-0.9	-21	1	2%	-1%
25	粉末	DL(3#/hr)-添加1(混合w固体)	3	1	混合w固体	14.6	222	1030	28	2.8	20	11.6	72	3.6	0.02	210	-0.16	979	-1.5	-267	-2	21%	2%
26	粉末	DL(9#/hr)-添加1(混合w固体)	9	1	混合w固体	14.5	231	899	31	2.5	24	11.6	71	3.5	0.08	215	-0.18	831	-0.5	-415	-3	33%	4%
27	粉末	基线-干喷射				14.0	209	1241	28	2.3	20	11.5	73	3.4	0.03	189	-0.09	1242	-0.9	-4	-1	0%	2%

[0102] 实施例 3

[0103] 这一实施例报道了用实施例 1 中表现出最佳干喷射结果的干材料进行的试验。

[0104] 通常使用旋转混合机制备干组合物,其中用喷雾系统以缓慢受控方式施加液体溶液以使附聚最小化。将材料照原样添加而没有对混合材料进行额外干燥。

[0105] 为了干喷射,将样品添加到已针对各材料的添加速率预先校准的旋转螺旋给料器中。该螺旋给料器排料到喷射器系统的入口,喷射器系统直接喷射到燃烧器的所需入口点或下游烟气中。在本研究中,朝上干喷射到燃烧器的端口 2 中。

[0106] 表 7 将 lbs/hr 吸附剂进料速率与磅 / 吨燃料速率联系起来。

进料速率换算 (液体喷射)
11b/hr 吸附剂=8.65lbs/ton 燃料

[0107]

	lbs/hr	lbs/ton 燃料
	3	27
	9	81

[0108] 除 SO₂ 减除研究外, 还将一组样品干喷射到烟气流中以研究作为 HCl 减除添加剂的潜在用途。为此试验选择的温度是大约 500° F。这在表中标作“Recap 2/3”。喷射速率选自 3 和 91bs/h。

[0109] 在所选时期期间, 获得烟气等动力微粒样品。该程序使用“Method 17”作为收集的基础, 但修改该方法以理想地仅收集微粒样品。通常需要 20-60 分钟收集足以用于进一步分析的样品。由于收集该修改的“Method 17”样品所需的延长的时期, 通过从该筒中撒取顶层, 从袋滤室捕器 (baghouse catch) 中直接提取数个样品。

[0110] 表 8-- 干进料数据

[0111]

条件 No.:	湿/干 喷射	产品标号	基础 吸附剂, 速率, lb/hr	添加剂 (液体 作为单独流, 固体混入)	添加剂 速率, lb/hr	CO ₂	NO	SO ₂	CO	O ₂	CO	CO ₂	HCL	HF	NH ₃	NO	NO ₂	SO ₃	dsSO ₂	dHCl	%	%	
						(CE)	(CE)	(CEM)	(CE)	(CEM)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)	(FI)
35	基线	基线-后端				13.6	251	1235	30	2.8	16	11.5	63	3.7	0.01	179	-0.21	1086	-3.3	0	0	0%	0%
36	粉末	RN(3#/hr)-不添加	3			13.2	298	1220	29	2.5	15	11.2	61	3.8	-0.05	202	-0.24	1058	-2.8	-28	-7	3%	3%
37	粉末	RN(9#/hr)-不添加	9			13.3	323	1197	29	2.6	15	11.1	48	3.8	0.01	245	-0.17	1026	-2.8	-60	-15	6%	24%
38	粉末	RN(3#/hr)-添加2 (混合w 固体)	3	2	混合w 固体	13.9	225	1230	27	2.2	14	11.4	61	4.3	-0.03	167	-0.22	1095	-3.4	9	-2	1%	3%
39	粉末	RN(9#/hr)-添加2 (混合w 固体)	9	2	混合w 固体	13.2	261	1167	26	2.4	14	10.7	47	4.0	0.01	202	-0.15	994	3.0	-92	-16	9%	26%
40	粉末	RN(3#/hr)-添加3 (混合w 固体)	3	3	混合w 固体	13.7	278	1207	25	2.1	12	11.2	50	4.2	-0.04	207	-0.21	1072	-3.2	-13	-18	1%	21%
41	粉末	RN(9#/hr)-添加3 (混合w 固体)	9	3	混合w 固体	13.7	284	1218	25	2.2	12	10.9	46	4.0	-0.01	205	-0.15	1024	-3.0	-62	-17	6%	27%
42	粉末	RN(3#/hr)-添加4 (混合w 固体)	3	4	混合w 固体	13.3	248	1230	24	2.5	12	11.2	50	4.3	-0.13	193	-0.32	1058	-3.5	-28	-19	3%	21%
43	粉末	RN(9#/hr)-添加4 (混合w 固体)	9	4	混合w 固体	13.5	267	1215	24	2.6	12	11.1	47	4.2	0.01	203	-0.22	1051	-3.5	-35	-16	3%	25%
43.5	基线	基线-后端				13.8	246	1236	24	2.5	12	11.3	66	4.5	-0.03	193	-0.20	1086	-3.5	0	0	0%	0%
44	粉末	DL(3#/hr)-添加3 (混合w 固体)	3	3	混合w 固体	13.9	235	1245	24	2.3	13	11.6	58	2.5	0.01	175	-0.76	1134	-3.3	-47	-8	4%	12%
45	粉末	DL(9#/hr)-添加3 (混合w 固体)	9	3	混合w 固体	13.7	265	1212	24	2.2	10	10.8	52	1.4	0.66	223	-0.16	1040	-2.8	-47	-15	4%	22%
46	粉末	DL(9#/hr)-添加3 (混合w 固体)	9	3	混合w 固体	13.5	268	1212	25	2.4	11	11.2	44	1.2	-0.02	200	-0.25	1068	-3.9	-19	-23	2%	34%

[0112] 我们已经考察了所有获取的数据, 并相信这些数据支持下述结论和观察结果:

[0113] a. 所有等级 (和它们的增强的掺合物) 的铝酸钙、水泥集料、氢氧化镁、许多等级的碳酸钙 (除一个试验外)、天然碱 (碳酸氢三钠) 和二氧化锰在减除方面收效甚微 (<20%)。不同于在该炉中测试的任何其它材料, 由于温度稳定性限制, 天然碱在 350° F 和 500° F 下测试。

[0114] b. 氢氧化钙和它们的增强的混合物表现更好——20 至 40% 减除。

[0115] c. 一种组合在湿 (浆料) 和干的状态下都超过所有其它组合——水合白云石和乙酸铜铵; CAA (乙酸铜铵) 以水合白云石质量的 1 - 6% 的比率进给。

[0116] d. 在 SO₂ 减除方面表现最好的三种中, 有两种是水合白云石和乙酸铜铵的掺合物, 干材料和它们的掺合物表现出的最高性能是水合白云石 - CAA 掺合物——SO₂ 减除 91%。这远超过整组试验中试验的任何其它吸附剂或吸附剂掺合物能够产生的性能, 得出出乎意料

的结果。

[0117] e. 表现最好的三种都是水合白云石-CAA 掺合物, 化学品剂量不同。表现最好的是同一掺合物, SO_2 减除 75%。仍然没有其它浆状掺合物表现得这样好, 这也是出乎意料的结果。

[0118] f. 水合白云石+硝酸铁、硝酸铜和磁铁矿掺合物都产生合理的减除 (~ 50%), 但不像白云石 CAA 掺合物那样好。

[0119] g. 之前的试验表明, 以最多 300 磅/吨燃料进给的优质石灰不仅使得 SO_2 减除 (~ 65%) 低于本文中论述的表现最好的掺合物, 还具有更类似于基线化学测量结果的相对低效的 SO_3/CaO 比。考虑到水合白云石 CAA 掺合物试验的剂量为其它钙基吸附剂的 1/3 至 1/2, 这更加值得注意。

[0120] h. 在高性能制剂, 即白云石质熟石灰和 CAA 的制剂中观察到提高的 SO_3/CaO 比。在下表中 (图 5), 包括来自更早期试验的高性能石灰样品作为该化学的比较。这种对比数据显示石灰中的钙转化相对低效, 其中 SO_3/CaO 比仅为 0.64——类似于基础情况的值。XRD 数据证实在飞灰样品中存在显著量的未反应 CaO 。

[0121] i. 与 X-射线荧光相比较, 使用 X-射线衍射的化学分析结果表现出极好的线性, 表明这两种试验方法在测量最终试验结果说明什么时都很好地实施追踪。一般而言, 灰样品中未反应的氧化钙含量越低, 该方法越有效。白云石质熟石灰和乙酸铜铵 (CAA) 的高性能组合基本不存在未反应的氧化钙并在灰分中存在最高的平均硫酸钙含量。

[0122] 上文的描述是为了教导本领域普通技术人员如何实施本发明。本文无意详述技术人员在阅读说明书时会看出的所有那些明显的修改和变动。无论如何, 所有这样的明显修改和变动意在包含在由下述权利要求规定的发明范围内。除非文中明确作出相反的指示, 权利要求书意在涵盖在有效满足预期目标的任何次序下的所要求保护的组分和步骤。

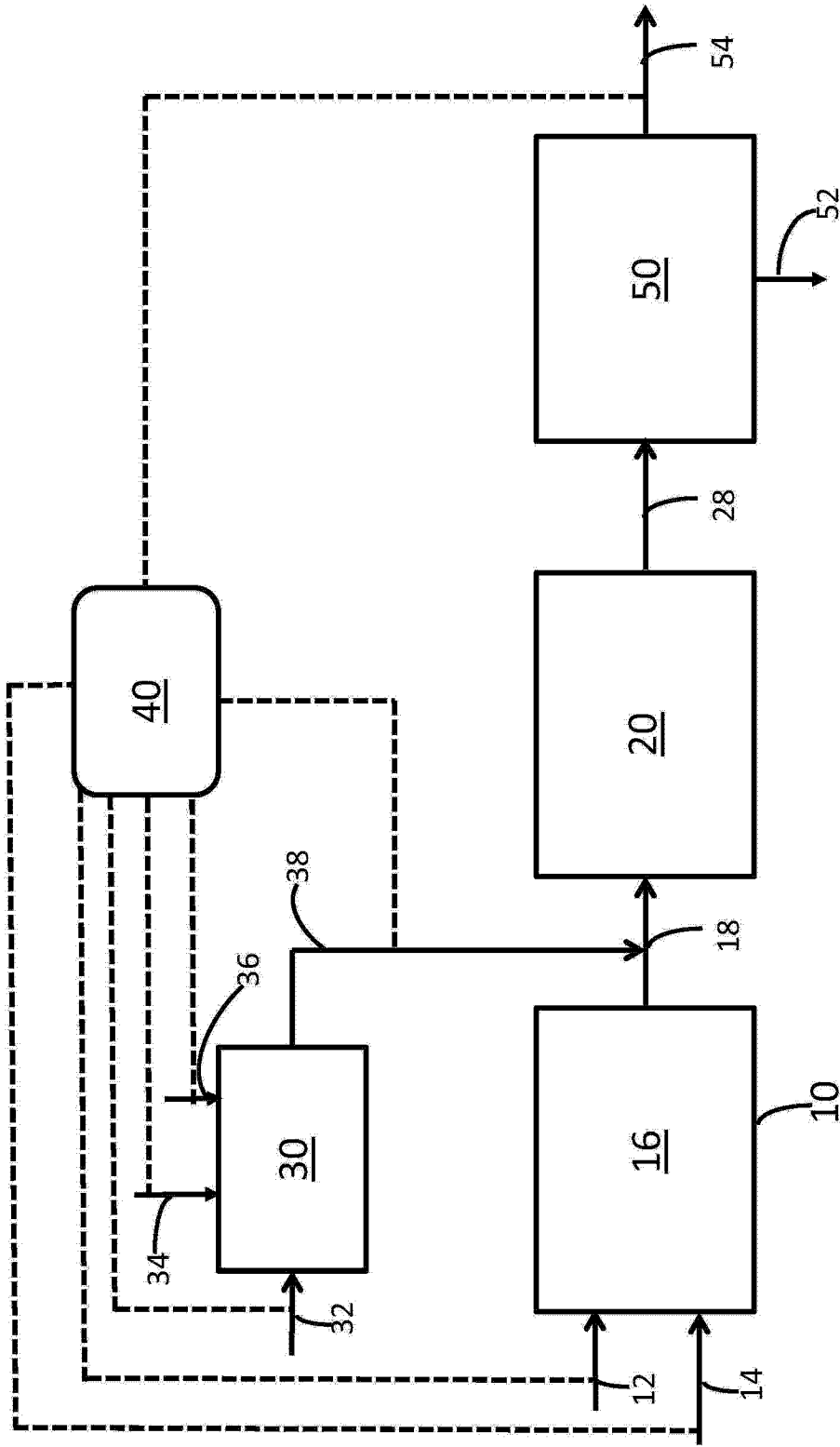


图 1

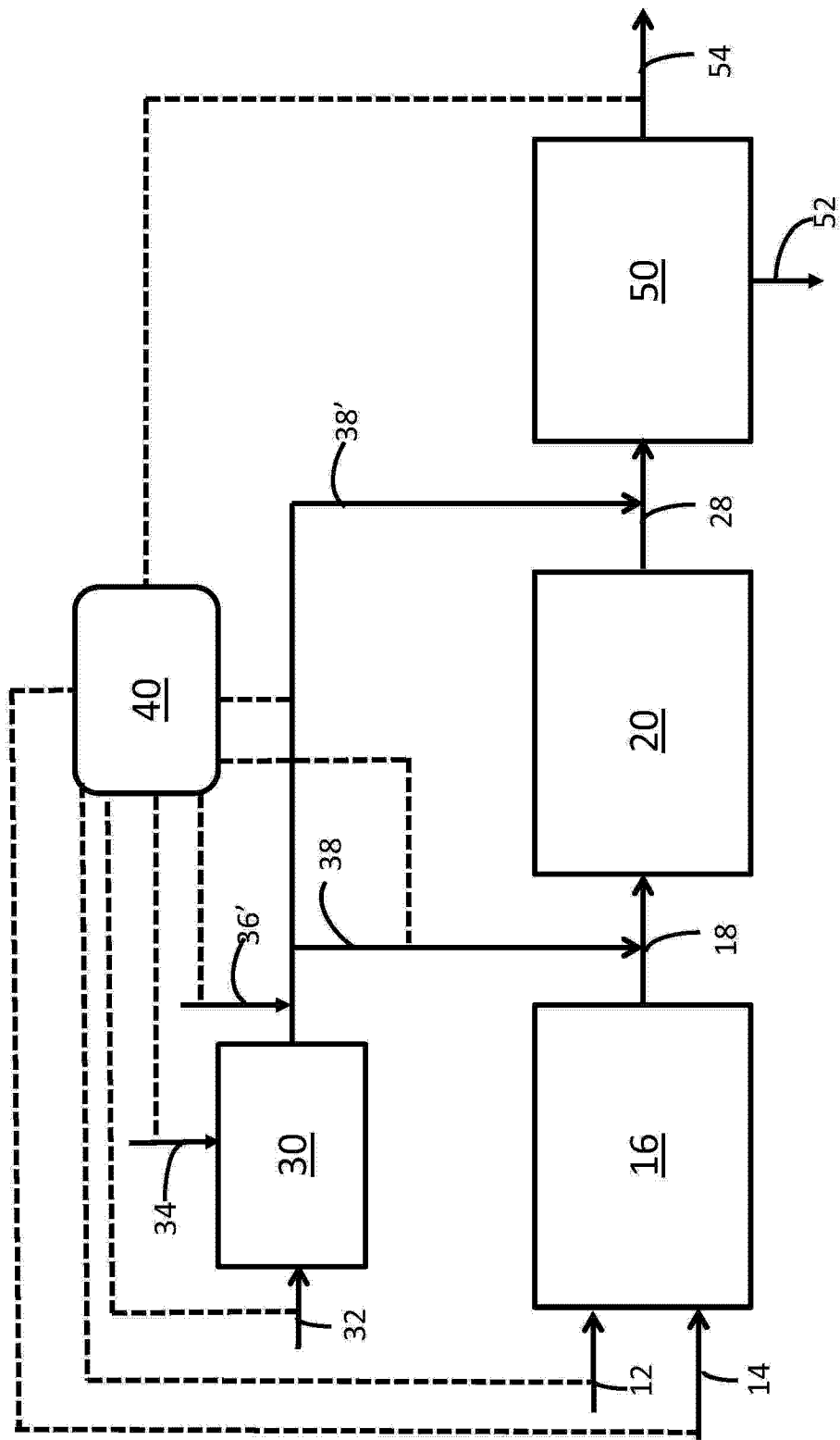


图 2